

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-180309

(43)Date of publication of application : 18.07.1989

(51)Int.Cl.

B29B 13/06
C08J 3/14

(21)Application number : 63-004316

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 11.01.1988

(72)Inventor : HAYASHI GEN
KATSUMATA KUNIHICO
TANBA OTONAO

(54) METHOD FOR CRYSTALLIZATION OF COPOLYMER POLYESTER RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable resin pieces to be crystallized without making them fused each other by soaking polyester resin into the warm water agitated up to the specific linear velocity and raising the temperature up to the proper temperature through a proper velocity.

CONSTITUTION: The polyester resin is thrown and soaked into the warm water which is under the state of being agitated up to the linear velocity, at least, above 0.01 times of the sedimentation rate of the polyester resin in warm water, following this, the temperature raising is started while giving linear velocity continuously from the temperature lower 10°C than the glass transferring temperature (T_g) of the drying period of the polyester resin, furthermore, the temperature raising is performed at the velocity not exceeding 100°C per an hour up to the temperature higher at 15°C than the (T_g) for the crystallization. After the resin treated through this manner is taken out of the hot water, it is sufficiently removed with the moisture by the use of, for instance, a centrifugal dehydrator, and then transferred to the drying process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-180309

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月18日

B 29 B 13/06
C 08 J 3/14

CFD

6804-4F
8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法

⑯ 特 願 昭63-4316

⑰ 出 願 昭63(1988)1月11日

⑱ 発 明 者 林 玄 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社
三島工場内

⑲ 発 明 者 勝 間 田 邦 彦 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社
三島工場内

⑳ 発 明 者 丹 波 己 直 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社
三島工場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法

2. 特許請求の範囲

ポリエステル樹脂を該ポリエステル樹脂の温水中における平均沈降速度の少なくとも0.01倍以上の線速を有し、該ポリエステル樹脂の乾燥時のT_g(ガラス転移温度)より10℃以上低い温度の温水に浸漬し、引き続き水に線速を与えながら該T_gより15℃を越える温度まで1時間当り100℃を越えない速度で昇温することを特徴とする共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法に関するものである。さらに詳しくは共重合ポリエステル樹脂を乾燥時の加熱処理に際して、樹脂が互いに融着するのを防止する方法に関するものである。

ポリエステル樹脂は、優れた物理的および化学的特性を有するため、今日広く使用されている。樹脂を形成する場合は重合反応の終了した重合体を重合反応槽から吐出、固化せしめて切断し、一旦重合体粒子となした後、紡糸、製膜、押出成形射出成形等の熔融、成形工程に供するのが普通である。この場合、共重合粒子には普通約0.2重量%の水分が含まれており、そのまま熔融すると加水分解が起って品質の劣化や成型工程のトラブルが発生するため、熔融成型前に加熱乾燥する必要がある。

しかし、特にポリエステルに第3成分を共重合させた、いわゆる共重合ポリエステルの乾燥にはポリエステルに比べて乾燥時に樹脂粒子が互いに融着し易く通常の乾燥方法では融着なく乾燥することは困難である。この問題を解決する方法として例えば乾燥前に無定型シリカをドライブレンドしておく方法(特開昭55-66948号公報)、易結晶性粒子を混合した後乾

燥する方法（特開昭 51-11854 号公報）、揮発性有機溶媒に浸漬することにより樹脂表面を結晶化させる方法（特開昭 61-81433 号公報）等が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし上記従来例においては、結晶化時に異成分による汚染を生じたり、除去に時間がかかり、また防炎、衛生上の対策が必要などの欠点があり、十分満足できるものではなかった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、ポリエステル樹脂を該ポリエステル樹脂の温水中における平均沈降速度の少なくとも 0.01 倍以上の線速を有し、該ポリエステル樹脂の乾燥時の T_g（ガラス転移温度）より 10℃以上低い温度に浸漬し、引き続き水に線速を与えながら該 T_gより、15℃を越える温度まで一時間当り 100℃を越えない速度で昇温することを特徴とする共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法に関するものである。

次に、本発明をさらに詳細に説明する。

リメチロールプロパン等の多官能性化合物を共重合ポリエステルの酸成分及びグリコール成分として用いてもよい。

上記共重合ポリエステルにはシリカ、酸化チタン、カオリン、タルク、炭酸カルシウム等の顔料、充填剤、さらに耐候性向上剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、増粘剤、難燃剤その他を含んでいてもよい。

またポリエステル樹脂の形状は特に限定されるものではなく、パウダー、フレーク、粒状等に形成された成形体であればいずれの形状のものであってもよく、またこれらが混合されたものであってもよい。

本発明におけるガラス転移温度 T_g は該ポリエステル樹脂を含有水分率が 0.2%以下になるように 40℃の熱風中で 24 時間乾燥した後、DSC（示差走査熱量測定装置）によって測定することにより求められる。

本発明の目的を達成するためには T_gより 10℃以上低い温度から昇温を開始する必要がある。

本発明における共重合ポリエステルとは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするものであり、以下に示す酸成分及び／またはグリコール成分を含む共重合体あるいは該共重合体と他のポリマとの混合、ブレンド物等である。

テレフタル酸以外の酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロキシテレフタル酸等があげられ、その共重合量は通常 0～40 モル%である。エチレングリコール以外のグリコール成分としては、ネオペンチルグリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール等があげられ、その共重合量は通常 0～40 モル%である。本発明は、特にイソフタル酸共重合ポリエステルに有効であり、その共重合率は 40 モル%以下、好ましくは 10～30 モル%、より好ましくは 15～25 モル%である。また、この他にトリメシン酸、ト

る。T_gより 10℃以上低い温度よりも高い温度から昇温を開始すると開始直後から温水中でポリエステル樹脂が互いに融着することになり、好ましくない。温度が低すぎると昇温時間が長く、そのために運転に長時間を要することになる。ここで、T_gよりも 10～40℃、より好ましくは 20～30℃低い温度から昇温するのが好ましい。

さらに結晶化のためには T_gより 15℃以上高い温度まで昇温する必要があり、好ましくは T_gより 20℃以上高い温度まで昇温するのが望ましい。温水を 100℃以上に昇温すると加圧装置が必要であるが処理時間は短縮できるので好ましい。160℃以上に昇温するとポリエステル樹脂の加水分解による劣化が大きくなり好ましくない。ポリエステル樹脂は、少なくとも該ポリエステル樹脂の温水中における沈降速度の 0.01 倍以上の線速まで攪拌した状態の温水中に投入する必要がある。水の線速がこれより遅い温水中にポリエステル樹脂を投入する

と装置の底部に樹脂が沈降し弱い融着が発生し、さらには樹脂同志が互いに接する時間が長くなり引き続き行なわれる昇温時あるいは処理期間中に融着を引き越すことになり好ましくない。より好ましくは沈降速度の0.10倍以上の線速を与えることが好ましい。なお、5倍以上の線速を与えることは装置の大型化、複雑化等を伴うために好ましくない。ここでいう沈降速度は該樹脂を静止温水中に投入したときの平均沈降速度をいう。水に線速を与える方法は上記線速を与えるものならどのような方法でもさしつかえない。例えば、回転攪拌機による方法、下部からの空気、窒素ガス等の吹き込みによる方法等が考えられるが、温水および樹脂の全量に線速が与えられるように設計する必要がある。水に線速の与えられないデットスペースがあると樹脂が固着し、融着の原因となる。

さらに昇温は1時間当たり100℃を越えない速度で昇温することが必要である。1時間あたり100℃を越える速度で昇温を進めるとポリ

エステル樹脂の結晶化が追従せず、温水中での融着の原因となる。好ましくは1時間当たり30～80℃の速度で昇温するのが望ましい。昇温速度が特に遅いと結晶化の目的は達成されるが設備の使用時間が長くなり経済的でない。昇温後さらに樹脂の品質劣化を起さない範囲で到達温度のままに保持してもよい。

前述の条件で処理された樹脂は熱水の中から取り出された後、適当な方法、例えば遠心式脱水機を用いて十分水分を除去した後、乾燥工程に供することができる。

乾燥方法は特に限定されるものではなく通常の方法が採用される。乾燥は通常樹脂の融点以下で行なわれるが具体的な乾燥方法としては、乾燥機内に70～200℃の熱風を吹き込む方法、熱風を樹脂の流動床へ吹き込む方法、あるいは乾燥機を70～200℃に加熱し乾燥機内を減圧にしながら乾燥する方法等によって行なわれる。

[実施例]

以下実施例および比較実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお実施例中の部とは重量部であり、また攪拌特性の測定法は次のとおりである。

A. ポリマの固有粘度(IV)

ポリエステル樹脂を105℃で20分乾燥した後、o-クロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

B. ポリマのT_g(ガラス転移点)

該ポリエステル樹脂を含有水分率が0.2%以下になるまで40℃の熱風中で24時間乾燥した後、DSC(示差走査熱量計、パーキンエルマー社製DSC-2型)を用い、窒素シール下で15℃/分の条件で昇温し、70℃付近における吸熱ピークの中央値をT_gとした。

C. 樹脂の平均沈降速度

径5cm、高さ1mのガラス円筒に25℃の水を満し、樹脂を1粒づつ落下させ平均沈降速度を求めた。

D. 予備結晶化時の融着率

予備結晶化したチップをとり出し下記の式に基づいて融着率を算出した。

予備結晶化時の融着率＝

$$\frac{\text{二粒以上が付着したチップの重量}}{\text{処理したチップの総重量}} \times 100$$

予備結晶化時の融着率は2%以内であれば事実上問題はない。

実施例1

全酸成分に対しイソフタル酸を20モル%共重合した5×5×2mmの立方形のT_gが72℃のポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合樹脂100部を、底部に攪拌機を設け、100rpmで攪拌している50℃の温水200部に浸漬した。この時の樹脂の沈降速度は10cm/秒であった。水の線速は1.0cm/secであり、樹脂沈降速度の0.10倍であった。

攪拌を続けながら1時間で95℃まで昇温(昇温速度45℃/時間)、さらに95℃到達

後 1 時間保持した後、熱水を排出し、次いで樹脂を取り出して、遠心式の脱水機により脱水処理を行なった。

この樹脂を回転式の乾燥機に入れて 2 mm Hg 以下の減圧下 160℃～180℃で 2 時間の乾燥を行なったが、樹脂相互あるいは樹脂と乾燥機内壁部との融着は見られなかった。

実施例 2

実施例 1 と同様な条件で昇温開始温度のみを 60℃にしたところ、結晶化処理中の融着率は 1.2% であったが、本乾燥時の融着は見られなかった。

実施例 3

実施例 1 と同様な条件で昇温速度のみを 95℃/時間にしたところ、予備結晶化処理中の融着率は 1.8% であった。なお、本乾燥時の融着は見られなかった。

実施例 4

実施例 1 と同様な条件で水の線速のみを 0.5 cm/秒にしたところ、予備結晶化処理中の融

着率は 0.2% であった。なお、本乾燥時の融着は見られなかった。

実施例 5

実施例 1 と同様な条件で昇温終了後の温度を 120℃昇温終了後の保持時間を 30 分としたところ、結晶化の融着はなく本乾燥でも融着は見られなかった。

比較実施例 1

実施例 1 と同様な条件で水に線速を与えなかったところ、結晶化中の融着率は 53% であり、本乾燥に供することができなかった。

比較実施例 2

実施例 1 と同様な条件で昇温開始温度のみを 65℃としたところ、結晶化時に 30% の融着が生じ樹脂を本乾燥に供することができなかった。

比較実施例 3

実施例 1 と同様な条件で昇温終了後の温度を 85℃昇温終了後の保持時間を 100 分としたところ、結晶化時の融着率は 0.2% であった

が、この樹脂片を本乾燥したところ、樹脂片相互及び樹脂片と乾燥機器壁との融着を生じた。

比較実施例 4

実施例 1 と同様な条件で昇温速度を 120℃/時間としたところ、結晶化時に 75% の融着を生じ、樹脂を本乾燥に供することができなかった。

実施例 6

共重合成分としてジエチレングリコール 5 モル%共重合し、実施例 1 と同様にして Tg 77℃の共重合ポリエステル樹脂試験片を製造し、予備結晶化処理を行なった（沈降線速 15 cm/秒）。結果を表 1 に示した。

実施例 7

イソフタル酸共重合量を 5 モル%とした以外、実施例 1 と同様にして Tg 75℃の共重合ポリエステル樹脂試験片を製造し、予備結晶化処理を行なった（沈降線速 10 cm/秒）。結果を表 1 に示した。

実施例	水の線速 (cm/秒)	昇温開始温 度(℃)	昇温終了後の 温度(℃)	昇温終了後の保 持時間(分)	昇温 速度 (℃/時間)	結晶化時の 融着率%	本乾燥時の 融着の有無			
							融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
1	1.0	50	95	60	45	0	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
2	1.0	60	95	60	45	1.2	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
3	1.0	50	95	60	95	1.8	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
4	0.5	50	95	30	45	0.2	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
5	1.0	50	120	30	45	0	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
6	1.0	50	98	120	45	0	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
7	1.0	50	100	60	45	0	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
比較 実施例 1	0	50	95	60	45	53	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
2	1.0	65	95	60	45	30	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
3	1.0	50	85	100	45	0.2	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無
4	1.0	50	95	60	120	75	融着の有無	融着の有無	融着の有無	融着の有無

〔 発 明 の 効 果 〕

本願発明による結晶化方法は次のような効果を有する。

- (1) 樹脂片を相互に融着させることなく結晶化させることが可能であるため、その後の製膜、紡糸などにおける取扱い性が良好である。
- (2) 特殊な薬品等を使用することもなく、温水処理するために経済的である。
- (3) 温水のみで処理できるため、~~処理剤の~~媒体の混入がない。
- (4) 有機溶剤等を使用しないので、安全性であり、かつ廃液などの処理の問題がない。

特許出願人 東レ株式会社